

**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

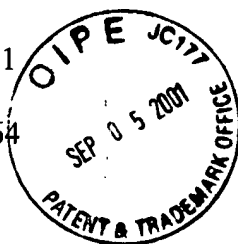
In re application of

Hiromoto OHNO, et al.

Appln. No.: 09/822,211

Confirmation No.: 9864

Filed: April 02, 2001



Group Art Unit: Not Yet Assigned

Examiner: Not Yet Assigned

For: MEASURING METHOD FOR CONCENTRATION OF HALOGEN AND FLUORINE  
COMPOUND, MEASURING EQUIPMENT THEREOF AND MANUFACTURING  
METHOD OF HALOGEN COMPOUND

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

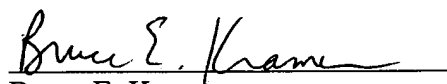
Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to  
priority were made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to  
acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

SUGHRUE, MION, ZINN,  
MACPEAK & SEAS, PLLC  
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20037-3213  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

  
Bruce E. Kramer  
Registration No. 33,725

Enclosures: JPA 2000-98453  
JPA 2000-129417  
JPA 2001-75570

Date: September 5, 2001

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2000年 3月31日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2000-098453

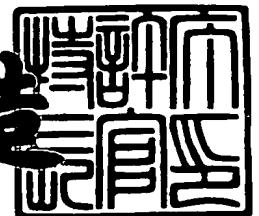
出 願 人  
Applicant(s): 昭和電工株式会社



2001年 4月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3027442

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H110294

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 21/00

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社  
                                総合研究所川崎研究室内

    【氏名】 大野 博基

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社  
                                総合研究所川崎研究室内

    【氏名】 松田 五明

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社  
                                川崎工場内

    【氏名】 大井 敏夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000002004

    【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9

    【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100094237

    【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9

    【氏名又は名称】 矢口 平

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 010227

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702281

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン濃度の測定方法、測定装置及びハロゲン化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 連続的に流れる金属ヨウ化物を含む溶液にハロゲンガスを含むガスを連続的に導入してヨウ素を生成させ、該溶液の特定波長域の可視光線の透過光強度を測定することにより生成したヨウ素を連続的に定量することを特徴とするハロゲン濃度の連続測定方法。

【請求項 2】 前記金属ヨウ化物を含む溶液がでんぶんを含むものである請求項 1 に記載のハロゲン濃度の連続測定方法。

【請求項 3】 前記特定波長域が 4 6 0 n m ～ 5 2 0 n m である請求項 1 に記載のハロゲン濃度の連続測定方法。

【請求項 4】 前記特定波長域が 5 8 0 n m ～ 7 8 0 n m である請求項 2 に記載のハロゲン濃度の連続測定方法。

【請求項 5】 前記可視光線がレーザ光である請求項 3 または 4 に記載のハロゲン濃度の連続測定方法。

【請求項 6】 前記ハロゲンガスが塩素ガスまたはフッ素ガスである請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のハロゲン濃度の連続測定方法。

【請求項 7】 請求項 1 に記載のハロゲン濃度の連続測定方法に用いる測定装置において、ヨウ素を生成させる反応部と、前記反応部に金属ヨウ化物を含む溶液を連続的に導入する送液ポンプと、ハロゲン化合物の製造ラインからハロゲンガスを含む反応ガスの一部を採取する導入管と、前記導入管に連結されてハロゲンガスを含むガスを前記反応部に連続的に導入するガス流量調節器と、不溶性ガスを分離する気液分離部と、前記反応部で生成したヨウ素を測定するための可視光を発する可視光源及び可視光線の透過光強度を測定する検出器からなる測定部と、データ処理部と、を備えていることを特徴とするハロゲン濃度の連続測定装置。

【請求項 8】 請求項 2 に記載のハロゲン濃度の連続測定方法に用いる測定装置において、ヨウ素を生成させる反応部と、前記反応部に金属ヨウ化物とでん

ぶんを含む溶液を連続的に導入する送液ポンプと、ハロゲン化合物の製造ラインからハロゲンガスを含む反応ガスの一部を採取する導入管と、前記導入管に連結されてハロゲンガスを含むガスを前記反応部に連続的に導入するガス流量調節器と、不溶性ガスを分離する気液分離部と、前記反応部で生成したヨウ素を測定するための可視光を発する可視光源及び可視光線の透過光強度を測定する検出器からなる測定部と、データ処理部と、を備えていることを特徴とするハロゲン濃度の連続測定装置。

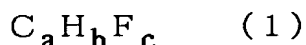
【請求項 9】 前記可視光源がレーザーである請求項 7 または 8 に記載のハロゲン濃度の連続測定装置。

【請求項 10】 前記レーザーが半導体レーザーである請求項 9 に記載のハロゲン濃度の連続測定装置。

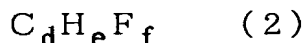
【請求項 11】 有機化合物とハロゲンガスを気相で反応させるハロゲン化合物の製造方法において、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のハロゲン濃度の連続測定方法を用いてハロゲン濃度を調整することを特徴とするハロゲン化合物の製造方法。

【請求項 12】 前記ハロゲンガスが塩素ガスまたはフッ素ガスである請求項 11 に記載のハロゲン化合物の製造方法。

【請求項 13】 前記有機化合物が、一般式 (1)



(式中、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  はそれぞれ、 $1 \leq a \leq 3$ 、 $1 \leq b \leq 4$ 、 $1 \leq c \leq 7$  であり、かつ  $a$  が 1 のとき  $b + c = 4$ 、 $a$  が 2 のとき  $b + c = 6$ 、 $a$  が 3 のとき  $b + c = 8$  を充たす整数である) で表されるハイドロフルオロカーボンの少なくとも 1 種及び／または一般式 (2)



(式中、 $d$ 、 $e$ 、 $f$  はそれぞれ、 $2 \leq d \leq 3$ 、 $0 \leq e \leq 5$ 、 $1 \leq f \leq 6$  であり、かつ  $d$  が 2 のとき  $e + f = 4$ 、 $d$  が 3 のとき  $e + f = 6$  を充たす整数である) で表されるフッ化オレフィンの少なくとも 1 種であり、ハロゲンガスがフッ素ガスである請求項 11 または 12 に記載のハロゲン化合物の製造方法。

【請求項 14】 前記ハイドロフルオロカーボンがトリフルオロメタン、1

、 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、ヘキサフルオロプロパン、ヘプタフルオロプロパンからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項13に記載のハロゲン化合物の製造方法。

【請求項15】 前記フッ化オレフィンがテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペンからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項13に記載のハロゲン化合物の製造方法。

【請求項16】 前記フッ素ガスの濃度を爆発範囲以下に調整する請求項11～15のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲンガス濃度の連続測定方法、連続測定装置及びそれを用いるハロゲン化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ハロゲンガス濃度の測定方法としては従来からヨウ素還元滴定法が知られている。これは、弱い還元剤であるヨウ素イオンが強い酸化剤であるハロゲンにより酸化されてヨウ素となり、このヨウ素を滴定して間接的にハロゲンを定量するものであり、最も広く用いられている滴定の一つであって、塩素、フッ素等のハロゲンおよびこれらの酸素酸塩等を定量することができる。

【0003】

このヨウ素還元を応用した測定装置として、特開昭63-247655号公報には、フッ素をヨウ素ガスに変換することによりフッ素ガスよりも光吸収係数が大きく、可視光に最大吸収係数をもつヨウ素ガスの特性を用いてフッ素の測定を行う装置が記載され、これはフッ素をヨウ素ガスに変換する変換装置と、この変換装置によって変換されたヨウ素ガスを光学的に測定することによりフッ素を測定する測定部とを備えたフッ素検知装置である。フッ素をヨウ素ガスに変換する具体的な方法は、フッ素をヨウ素ガスに変換する変換装置において行われ、例えば塩化カリウム粒子を充填した第1の反応カラムとヨウ化カリウム粒子を充填し

た第2の反応カラムによって構成され、フッ素ガスは塩化カリウムを充填した第1の反応カラムで塩素に変換され、第2の反応カラムに入った塩素はヨウ化カリウムと反応してヨウ素 ( $I_2$ ) を生成する。

## 【0004】

また、ハロゲンガスを別のガスに変換した後にそのガスの濃度を測定し、間接的にハロゲン濃度を測定する方法が知られている。例えば、特開昭63-27736号公報には、フッ素ガスを赤外線を吸収する他の気体に転換させる充填物と、赤外線を透過させる光学窓を両側に設けた気体セルと、上記光学窓を介して赤外線を入射する光源と、上記気体セルからの透過光を受光する検出器と、この検出器からの出力で上記転換された気体の濃度を演算する濃度計とで構成したガス濃度測定装置が記載されている。充填物としては例えば結晶性硫黄を粉碎した硫黄が使われ、フッ素ガスを赤外線を吸収する六フッ化硫黄ガスに転換する。

## 【0005】

また、特公平4-6896号公報には、フッ素、三フッ化窒素等の酸化性ガスの濃度を測定する方法および装置が記載され、その方法は、不活性ガスと酸化性ガスの混合ガスからなるエキシマレーザーガス中の酸化性ガスの濃度を測定する際に、水素、メタン、水素化珪素ガス等の還元性ガスをエキシマレーザーガスと接触させ、酸化性ガスと化学反応する際に生ずる発光（ケミルミネッセンス）の光強度を測定するものである。また、酸化性ガスの濃度を測定する装置は、エキシマレーザーガスの循環ラインに枝管を設けてその一部を採取する導入管、これに一端を連設し、水素、メタン、水素化珪素ガスまたはこれらの混合ガスより選択される還元性ガスを封入した反応容器、該反応容器に前記還元性ガスを送入する送入管、前記反応容器のレーザーガス導入側に対向する他端側において酸化性ガスと還元性ガスとの反応により生じたケミルミネッセンスを検知し電気信号に変換する検出装置、その電気信号を増幅する増幅器、その増幅信号を記録保存する記録装置を有する装置である。

## 【0006】

これらの方法はいずれもハロゲンガスを一旦別の化合物に変換し、変換された化合物の濃度を測定して間接的にハロゲン濃度を測定するものである。また、測



定装置は、例えば反応室の一方より被測定ガス、反応ガスのそれぞれを導入しつつ、他方より反応したガスを吸引、排出するシステムであって、これらのガス導入量を一定に維持するためには導入、排出をつりあわせた精緻なバルブ操作を行わないと精度のよい測定ができないという問題があり、また分析結果が出た時点においては実際にはハロゲンガスはさらに変動しているのでハロゲンガスの濃度を設定値に維持するのは困難であった。

## 【 0 0 0 7 】

ハロゲン化合物の製造工程において、ハロゲン化反応を効率的に行うためには、ハロゲンガスを基質に対して過剰にして反応を行い、反応ガス中には常にハロゲンガスが残存する条件で反応を行うことが望ましい場合が多いが、その量が多すぎてもその回収のための設備が必要となり経済的ではない。ハロゲンガスの量は反応させる基質や反応温度、あるいは触媒の有無によって好ましい条件が選択されるが、連続製造工程においてはその濃度を適切な範囲に保つことが重要である。その濃度を連続的に測定する方法で、例えばフッ素ガスの濃度をプラント内の現場で連続的に分析する方法として、

(1) 電気化学セルを用いたフッ素検知器。

(2) ヨウ化カリウム水溶液に対象ガスを吹き込み、フッ素ガスと反応して生成したヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定し、これを自動的に行う方法。

が知られている。

## 【 0 0 0 8 】

しかし、(1)の方法は、濃度の低いフッ素含有ガスを一時的に測定するには有効であるが、フッ素を含むガスを常時分析すると短時間でセルが劣化するため、本発明の目的には有効ではない。また、(2)の方法は、ガス中のフッ素を分析する一般的方法を自動化したものであるが、結果を出すまでに時間がかかり、応答速度が遅いこと、メンテナンスが煩雑であること、機器設置にかなりのスペースが必要であること等の問題がある。

## 【 0 0 0 9 】

特開 2 0 0 0 - 2 2 2 5 5 号公報にはフッ素ガス濃度を連続的に分析する方法が記載されている。その内容は混合ガス中のフッ素ガス濃度を直接測定してリア

ルタイムでフッ素ガス濃度を安定制御する方法である。これは例えば、エキシマレーザー装置に用いるフッ素ガスを含む混合ガスの濃度を測定するために用いるものであり、混合ガス中のフッ素ガスの紫外吸収の変化からフッ素ガス濃度を検出する。混合ガス中にはフッ素ガスの他に、例えばKrガス、Neガスを含み、フッ素ガス濃度としては例えば、1.0%あるいは9.0%のものを使用することが記載されている。

## 【0010】

しかし、この方法をフッ素化合物の製造工程におけるフッ素ガスの濃度測定に用いるには問題がある。ハイドロカーボンあるいはハイドロフルオロカーボンをフッ素ガスでフッ素化してパーフルオロカーボンを製造する工程では、非常に大きな反応熱を伴い、反応熱は使用するフッ素のモル数に比例し、フッ素量が多いほど反応熱が大きくなる。このため発熱によるC-C結合の切断や爆発等が起こりやすく、さらには収率の低下をもたらし、工業的製造、操業上の問題となる。このため、フッ素ガスを用いる直接フッ素化反応では、反応熱の急激な発生を抑える方法として、フッ素ガスを他の不活性ガス（窒素やヘリウム等）で希釈する。さらに、反応後のガス中には反応生成物であるパーフルオロカーボンと置換された水素と等モルのフッ化水素が含まれるため、フッ素濃度としてはかなり低いものとなる。含有成分ガスの吸収極大波長（ $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ）とモル吸光係数（単位は $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ）の値にもよるが、フッ素濃度が低く、他の含有ガスの影響が大きい混合ガスの吸収強度を連続的に測定することは困難である。

## 【0011】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような背景の下になされたものであって、本発明はハロゲン化合物を製造するプラントにおいて、ハロゲンガス濃度を設定された範囲内に制御するために、ハロゲンガスの管理上必要とされる迅速、容易かつ精度のよい測定方法と、加えて構造がコンパクトな、また部品の交換も迅速、容易にできるような測定装置と、それを用いるハロゲン化合物を製造する方法を提供することを課題とする。

## 【0012】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、連続的に生成するヨウ素を含む溶液に可視光線を照射し、その透過光強度を連続的に測定すればハロゲンガス濃度を連続的に測定できることを見出し、さらに該測定方法に用いる測定装置とハロゲン化合物の製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。本発明は以下の（１）～（１６）に示されるハロゲン濃度の連続分析方法、連続分析装置およびそれを用いるハロゲン化合物の製造方法である。

## 【0013】

（１）連続的に流れる金属ヨウ化物を含む溶液にハロゲンガスを含むガスを連続的に導入してヨウ素を生成させ、該溶液の特定波長域の可視光線の透過光強度を測定することにより生成したヨウ素を連続的に定量することを特徴とするハロゲン濃度の連続測定方法。

（２）前記金属ヨウ化物を含む溶液がでんぷんを含むものである上記（１）に記載のハロゲン濃度の連続測定方法。

（３）前記特定波長域が460nm～520nmである上記（１）に記載のハロゲン濃度の連続測定方法。

（４）前記特定波長域が580nm～780nmである上記（２）に記載のハロゲン濃度の連続測定方法。

（５）前記可視光線がレーザー光である上記（３）または（４）に記載のハロゲン濃度の連続測定方法。

## 【0014】

（６）前記ハロゲンガスが塩素ガスまたはフッ素ガスである上記（１）～（５）のいずれかに記載のハロゲン濃度の連続測定方法。

（７）上記（１）に記載のハロゲン濃度の連続測定方法に用いる測定装置において、ヨウ素を生成させる反応部と、前記反応部に金属ヨウ化物を含む溶液を連続的に導入する送液ポンプと、ハロゲン化合物の製造ラインからハロゲンガスを含む反応ガスの一部を採取する導入管と、前記導入管に連結されてハロゲンガスを含むガスを前記反応部に連続的に導入するガス流量調節器と、不溶性ガスを分離する気液分離部と、前記反応部で生成したヨウ素を測定するための可視光を発す

る可視光源及び可視光線の透過光強度を測定する検出器からなる測定部と、データ処理部と、を備えていることを特徴とするハロゲン濃度の連続測定装置。

(8) 上記(2)に記載のハロゲン濃度の連続測定方法に用いる測定装置において、ヨウ素を生成させる反応部と、前記反応部に金属ヨウ化物とでんぷんを含む溶液を連続的に導入する送液ポンプと、ハロゲン化合物の製造ラインからハロゲンガスを含む反応ガスの一部を採取する導入管と、前記導入管に連結されてハロゲンガスを含むガスを前記反応部に連続的に導入するガス流量調節器と、不溶性ガスを分離する気液分離部と、前記反応部で生成したヨウ素を測定するための可視光を発する可視光源及び可視光線の透過光強度を測定する検出器からなる測定部と、データ処理部と、を備えていることを特徴とするハロゲン濃度の連続測定装置。

(9) 前記可視光源がレーザである上記(7)または(8)に記載のハロゲン濃度の連続測定装置。

(10) 前記レーザが半導体レーザである上記(9)に記載のハロゲン濃度の連続測定装置。

【 0 0 1 5 】

(11) 有機化合物とハロゲンガスを気相で反応させるハロゲン化合物の製造方法において、請求項1～6のいずれかに記載のハロゲン濃度の連続測定方法を用いてハロゲン濃度を調整することを特徴とするハロゲン化合物の製造方法。

(12) 前記ハロゲンガスが塩素ガスまたはフッ素ガスである上記(11)に記載

かつ  $d$  が 2 のとき  $e + f = 4$ 、 $d$  が 3 のとき  $e + f = 6$  を充たす整数である) で表されるフッ化オレフィンの少なくとも 1 種であり、ハロゲンガスがフッ素ガスである上記 (1 1) または (1 2) に記載のハロゲン化合物の製造方法。

(1 4) 前記ハイドロフルオロカーボンがトリフルオロメタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、ヘキサフルオロプロパン、ヘプタフルオロプロパンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である上記 (1 3) に記載のハロゲン化合物の製造方法。

(1 5) 前記フッ化オレフィンがテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロパンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である上記 (1 3) に記載のハロゲン化合物の製造方法。

(1 6) 前記フッ素ガスの濃度を爆発範囲以下に調整する上記 (1 1) ~ (1 5) のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

#### 【0 0 1 6】

すなわち、本発明は「連続的に生成するヨウ素を含む溶液に可視光線を照射し、その透過光強度を測定するハロゲン濃度の連続測定方法」、「前記測定方法に用いる装置であって、反応部で連続的に生成するヨウ素の量を可視光線の透過光強度を連続的に測定して定量する装置」及び「前記測定方法を用いてハロゲン濃度を調製するハロゲン化合物の製造方法」である。

#### 【0 0 1 7】

##### 【発明の実施の形態】

前述したように、ハロゲンガスを用いてハロゲン化反応を行う場合、反応ガス中に残存するハロゲンガス濃度を適切な範囲に保つことが重要であり、本発明は、以下の (1) ~ (3) の性能を有し、ハロゲン化合物の製造プラントにおいて、ハロゲンガス濃度を連続的に応答よく測定できる。

(1) 数千 ppm 以下のハロゲンガスをメンテナンスフリーで長期間にわたって安定して測定できる。

(2) 必要な設置スペースが少ない。

(3) 応答速度が速く、製造プロセスのコントロールにフィードバックができる。

## 【 0 0 1 8 】

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明のハロゲン濃度の測定方法は、金属ヨウ化物を含む水溶液にフッ素、塩素などの酸化剤が接すると、金属ヨウ化物と酸化剤が反応してヨウ素が生成し、このヨウ素を定量してハロゲン濃度を間接的に測定するという公知の反応を応用したものである。金属ヨウ化物はヨウ化カリウムが好ましく用いられ、ヨウ素が生成した水溶液は低濃度では黄色を示し、ヨウ素の濃度が高くなるに従って赤黄色を帯びてくる。また、金属ヨウ化物水溶液にデンプンを添加すると生成したヨウ素にデンプンが作用し、青色に発色する。これらの黄色から青色に発色した溶液に青色から赤色の特定波長域の可視光線を照射し、この発色の強度を可視光線の透過光強度を測定して生成したヨウ素量を定量し、ガス中のハロゲン濃度を測定するものである。

## 【 0 0 1 9 】

ヨウ化カリウム水溶液を用いる場合には、ヨウ素による発色は黄色から赤黄色の領域であり、460～520nmの波長の範囲から選択される青色から緑色の光を照射し、その透過強度を測定すればヨウ素量を定量できる。また、ヨウ化カリウム水溶液にデンプンを添加した場合には、溶液は青色に発色するため、580～780nmの波長の範囲から選択される赤色の光を照射し、その透過強度を測定すればヨウ素量を定量できる。

## 【 0 0 2 0 】

可視光線の光源として例えばタングステンランプ、キセノンランプあるいは石英ヨウ素ランプ等を用いることができる。また、各種の用途に使用されている発光ダイオードやレーザダイオードを用いることができる。これらの光源は、その種類によって、分光器と組み合わせて波長を選択する。

## 【 0 0 2 1 】

次に、本発明のハロゲン濃度の連続分析方法について、フッ素ガスの分析を例に挙げ、光源にレーザ光を用いる測定方法について説明する。

本発明のハロゲン濃度の測定方法は以下の（１）～（５）の工程を含んでいる。

(1) 反応部にヨウ化カリウムまたはそれにデンプンを添加した水溶液を一定流量で流し、そこにフッ素ガスを含有するプロセスガスを吹き込み、連続的にヨウ素を生成させる。

(2) 液はフッ素ガスとヨウ化カリウムが反応して生成したヨウ素により黄色から赤黄色を呈し、デンプンを添加した場合には青色を呈する。

(3) 窒素等の水に不溶の希釈ガスを多く含んでいる場合には、気液分離を行い、液層のみを濃度測定部に導く。

(4) 濃度測定部では透明管の外部から選択されたレーザ光を照射し、その反対側にレーザ受光部を置き、溶液を透過したレーザ光の強度を測定する。

(5) 透過したレーザ光の強度と、生成したヨウ素量との相関により測定ガス中のフッ素濃度を算出する。

#### 【 0 0 2 2 】

本発明は、ヨウ素を生成させる溶液は、ヨウ化カリウム水溶液またはそれにデンプンを添加した水溶液のどちらでも使用できるが、好ましくはヨウ化カリウムにデンプンを加えた水溶液を用いるのがよい。この場合、ヨウ素溶液は青色に発色し、赤色領域の可視光線を照射するが、好ましくは指向性がよいレーザ光を用いることがよく、光源は半導体レーザであることが好ましい。また、波長は 5 8 0 ~ 7 8 0 n m の波長域から選択することができ、好ましくは 6 0 0 ~ 7 0 0 n m の波長域から選択されることが好ましい。

#### 【 0 0 2 3 】

測定するヨウ素の濃度は、 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 以下がよく、この濃度が高すぎると安定した測定結果が得られない。従って、反応部に送液される水溶液中のヨウ化カリウムとでんぷんの濃度と量、反応部に送られるガスの量は上記の範囲を超えないように選択する。また、応答性については反応部に送液される流量により調整することができ、送液量を増やすことにより応答時間を短縮することができる。

#### 【 0 0 2 4 】

次に、本発明のハロゲン濃度の連続測定装置について説明する。

図 1 は本発明の実施形態の 1 つを示す分析装置概略図である。この実施形態で

は、金属ヨウ化物としてヨウ化カリウムを用い、でんぷんを添加した溶液にハロゲンガスを含むガスを導入し、可視光源として波長 6 7 0 n m の半導体レーザを用いている。

先ず、図 1 において、4 は反応部であり、ヨウ化カリウムとでんぷんの混合溶液が一定流量で流れている。1 はガス流量調節器であり、図示されない導入管に接続され、ハロゲン化合物の製造ラインから前記導入管を用いて採取されたハロゲンガスを含むプロセスガスの一部を流量制御しながら反応部 4 へ導入する。5 は気液分離部であり、窒素等の水に不溶の希釈ガスを分離して測定値が変動するのを防止する。7 はハロゲン濃度測定部であり、レーザ発光制御部 8、レーザ発光部 9、水溶液流通部 1 0、レーザ光受光部 1 1、レーザ光透過強度測定部 1 2、データ処理部 1 3 とを備えている。データ処理部 1 3 は、ハロゲン濃度を表示する表示部と濃度を記録するプリンターを接続してもよく、ハロゲン濃度が設定範囲を超えた場合に警告音を発するようにしてもよい。

#### 【 0 0 2 5 】

各装置に使用される材質は、ガスが流通する部分と液が流通する部分では腐食性が大きく異なるため、それぞれ耐食材料から適宜選択される。ハロゲンガスを含むプロセスガスが流通する導入管、流通制御部、反応部までの表面は金属材料が用いられるが、その表面は例えばフッ素ガスを用いて不動態化されていることが好ましい。また、液が流通する部分は濃度が高いハロゲン化水素溶液となっており、特にフッ素の場合にはフッ化水素溶液の腐食性のため、フッ素樹脂を用いることが好ましい。また、可視光線が通過する測定部は透明性が要求されるため、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 ( P F A ) を用いることが好ましい。

#### 【 0 0 2 6 】

次に、本発明の分析方法を用いてハロゲン濃度を調製してハロゲン化合物を製造する方法について説明する。

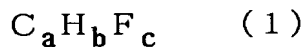
図 2 は本発明の実施形態の 1 つを示すフッ素化合物の製造フロー概略図である。この実施形態では、2 つの反応帯を有する製造プラントで 1 種または異なる 2



応帯であり、24から供給されるフッ素ガスと25から供給されるハイドロフルオロカーบอนを反応させる。22は第二反応帯であり、第一反応帯で生成した反応ガスを希釈ガスとして用い、28から供給されるフッ素ガスと29から供給されるハイドロフルオロカーบอนを反応させる。31は第二反応帯の出口ガスであり、この一部33は蒸留、精製工程へ導かれるガスとなり、残部32は希釈ガスとして、第一反応帯及び／または第二反応帯の希釈ガスとして循環再使用される。ここで、34は図1に示す測定装置であり、製造プラント全体のフッ素濃度を測定し、コントロールすることができる。図2に示す2段階反応の場合にはそれぞれの工程に測定装置を設置してフッ素濃度を測定すれば、さらに正確にフッ素濃度をコントロールすることができる。

## 【0027】

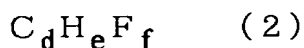
上記ハイドロフルオロカーบอนは一般式(1)



(式中、a、b、cはそれぞれ、 $1 \leq a \leq 3$ 、 $1 \leq b \leq 4$ 、 $1 \leq c \leq 7$ であり、かつaが1のとき $b+c=4$ 、aが2のとき $b+c=6$ 、aが3のとき $b+c=8$ を充たす整数である)で表されるハイドロフルオロカーบอนの少なくとも1種であり、好ましくはトリフルオロメタン、1, 1, 1, 2-テトラフルロエタン、ペンタフルオロエタン、ヘキサフルオロプロパン、ヘプタフルオロプロパンである。

## 【0028】

また、前記ハイドロフルオロカーบอนの代わりに一般式(2)



(式中、d、e、fはそれぞれ、 $2 \leq d \leq 3$ 、 $0 \leq e \leq 5$ 、 $1 \leq f \leq 6$ であり、かつdが2のとき $e+f=4$ 、dが3のとき $e+f=6$ を充たす整数である)で表されるフッ化オレフィンの少なくとも1種を用いることができ、好ましくはテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロパンが用いられる。

## 【0029】

これらのハイドロフルオロカーบอนやフッ化オレフィンをフッ素ガスと反応さ

せる場合には、混合ガスの組成が爆発範囲の中に入らないことが必要であり、化合物の種類によって値が異なるが、それぞれ爆発範囲の下限值以下の安全な範囲に設定される。

### 【0030】

#### 【実施例】

以下に実施例を用いてさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(ヨウ化カリウム-でんぷん溶液の調製)

(1) ヨウ化カリウム溶液：ヨウ化カリウム 10 g を純水 1 L に溶解した。

(2) でんぷん溶液：でんぷん 1 g を純水 200 ml に入れ、50℃に加熱して攪拌後、30分静置した。上澄み液 100 ml を採取し、でんぷん溶液とした。

(3) ヨウ化カリウム-でんぷん溶液：上記のヨウ化カリウム溶液 99 ml にでんぷん溶液 1 ml を加えてヨウ化カリウム-でんぷん溶液とした。

### 【0031】

(ヨウ素濃度の測定)

図 1 に示す装置を用い、ヨウ素濃度と赤色レーザ光センサーの出力値との相関を求め、その結果を表 1 に示した。また、実際に測定する条件として、上記ヨウ化カリウム-でんぷん溶液を 2 ml/min、プロセスガスを 20 ml/min それぞれ反応部に流して反応させる場合、下記の 3 種類のヨウ素濃度は特定のフッ素濃度に相当し、その値も表 1 に示した。また、これらの値を基準値として図 3 に示した。

(1) ヨウ化カリウム-でんぷん溶液にフッ素含有ガスを吹き込み、色合いの異なる溶液を 3 種類作った。その溶液をチオ硫酸ナトリウムで滴定し、ヨウ素濃度を測定した。

(2) 上記 3 種類の溶液を図 1 の測定部に入れ、波長が 670 nm の赤色レーザ光を照射して、光センサーの出力値を測定した。

### 【0032】

【表 1】

ヨウ素濃度 (mol/L)	光センサー出力値 (V)	相当するフッ素濃度 (ppm)
$7.6 \times 10^{-4}$	-0.903	1700
$4.6 \times 10^{-4}$	-0.760	1100
$2.3 \times 10^{-4}$	-0.630	500

## 【0033】

## (実施例 1)

トリフルオロメタン (HFC-23) を希釈ガスの存在下で直接フッ素化反応によりテトラフルオロメタン (FC-14) を製造する連続プロセスにおいて、図 1 に示す装置を用いて異なる 4 種の条件下で反応させたプロセスガス中のフッ素ガス濃度の測定を行った。測定は前記の条件と同様に、ヨウ化カリウムでんぶん溶液を 2 ml/min、プロセスガスを 20 ml/min それぞれ反応部に流して実施した。フッ素ガスの濃度分析は光センサーの出力値から求め、同時にチオ硫酸ナトリウム滴定分析も行ってフッ素濃度を確認した。チオ硫酸ナトリウム滴定分析の結果と、光センサーの出力値の結果を表 2 と図 3 に示したが、光センサーの出力値は図 3 に示した基準値の直線上にあり、残留フッ素ガス濃度の測定結果は信頼性が高いものであることを確認した。

## 【0034】

【表 2】

フッ素濃度 (ppm)	光センサー出力 (V)
800	-0.710
2100	-0.930
3500	-1.040
6400	-1.160

## 【0035】

## (実施例 2)

図 2 のパーフルオロカーボンの製造方法のフローを用いて説明する。ハイドロ

フルオロカーボン（図中符号 2 5）としてトリフルオロメタンとフッ素ガス（図中符号 2 4）を希釈ガス（図中符号 3 2）と混合し、混合ガス（図中符号 2 6）を第一反応帯（図中符号 2 1）に導入した。第一反応帯は反応圧力 1. 5 MP a、反応温度 4 0 0℃、F 2 / トリフルオロメタンのモル比 = 1. 5 1 およびトリフルオロメタンの入口濃度 2. 1 モル%の条件で反応させ、第一反応帯の出口ガス（図中符号 2 7）を得た。

## 【 0 0 3 6 】

この出口ガスに新たなハイドロフルオロカーボン（図中符号 2 9）として、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンとフッ素ガス（図中符号 2 8）を混合し、混合ガス（図中符号 3 0）を第二反応帯（図中符号 2 2）に導入した。第二反応帯は反応圧力 1. 5 MP a、反応温度 3 7 0℃、F 2 / 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンのモル比 = 2. 0 6 および 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの入口濃度 1. 3 5 モル%の条件で反応させ、第二反応帯の出口ガス（図中符号 3 1）を得た。この出口ガスを希釈ガス（図中符号 3 2）と蒸留、精製工程へ導かれるガス（図中符号 3 3）に分けた。その結果を表 3 に示す。表の No. は図 2 の番号である。表 3 中、成分 3 3 のフッ素ガス濃度は図 1 の装置を用いて測定した値であり、チオ硫酸ナトリウム滴定分析の結果とよく一致し、低濃度のフッ素ガスを連続的に測定することができることが分かった。

## 【 0 0 3 7 】

【表3】

成分	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
F2	1.003		1.012	0.367	0.585		0.952	0.010	0.009	0.001
HFC-134a			0.004			0.462	0.462	0.004	0.004	
HFC-23		0.605	0.668	0.047			0.047	0.003	0.003	
HF			17.288	17.933			17.933	18.873	17.288	1.585
HFC-125			0.030	0.015			0.015	0.033	0.030	0.003
FC-116			4.983	5.002			5.002	5.440	4.983	0.457
FC-14			7.295	7.916			7.916	7.964	7.295	0.669
その他	0.010	0.001	0.031	0.031	0.007		0.038	0.038	0.020	0.018
合計	1.013	0.666	31.489	31.489	0.592	0.462	32.365	32.365	29.632	2.733

表中の各成分の単位はKmol/hrである。また、表中のHFC-134aは1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、HFC-23はトリフルオロメタン、HFC-125はペンタフルオロエタンである。

【0038】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明はハロゲンが金属ヨウ化物溶液と反応する際に生

成するヨウ素の量を可視光線の透過強度を測定することにより間接的にハロゲン濃度を測定するものであるが、これまで難しかった反応ガス中に含まれるハロゲンガスの濃度を連続的に測定することが可能となった。また、ハロゲン化合物の製造プラントにおいて、本発明の測定方法を用いれば、ハロゲン濃度を反応に必要な量に簡単に調整することができ経済的である。また本発明の方法は、ハロゲンを含むガスだけでなく、その酸素酸塩等の水溶液の濃度の連続測定にも応用できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のハロゲン濃度の分析装置の 1 実施形態を示す装置概略図である。

【図 2】 本発明の 1 実施形態を示すパーフルオロカーボンの製造フロー概略図である。

【図 3】 本発明の 1 実施形態であるフッ素濃度と光センサー出力値の相関図である。

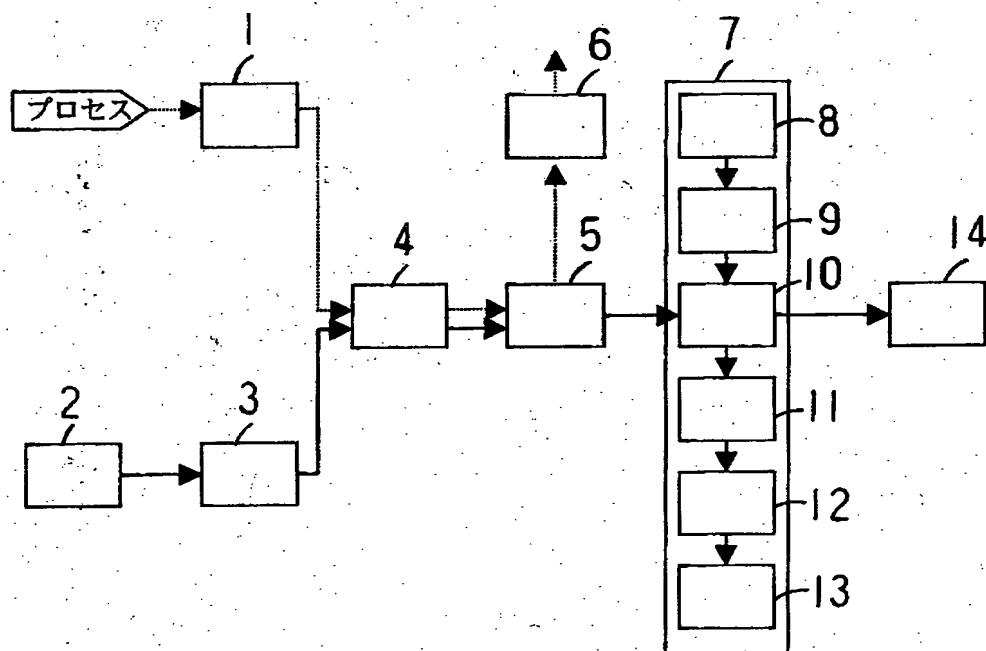
【符号の説明】

- 1     ガス流量調節器
- 3     送液ポンプ
- 4     反応部
- 5     気液分離部
- 7     ハロゲン濃度測定部
- 8     レーザー発光制御部
- 9     レーザー発光部
- 10    水溶液流通部
- 11    レーザー光受光部
- 12    レーザー光透過強度測定部
- 13    データ処理部
- 21    第一反応帯
- 22    第二反応帯
- 23    蒸留、精製工程

- 2 4 第一反応帯に供給されるフッ素ガス
- 2 5 第一反応帯に供給されるハイドロフルオロカーボン
- 2 6 第一反応帯に供給されるガス成分
- 2 7 第一反応帯出口ガス成分
- 2 8 第二反応帯に供給されるフッ素ガス
- 2 9 第二反応帯に供給されるハイドロフルオロカーボン
- 3 0 第二反応帯に供給されるガス成分
- 3 1 第二反応帯出口ガス成分
- 3 2 希釈ガス
- 3 3 蒸留、精製工程へ導かれるガス
- 3 4 フッ素ガス濃度測定装置

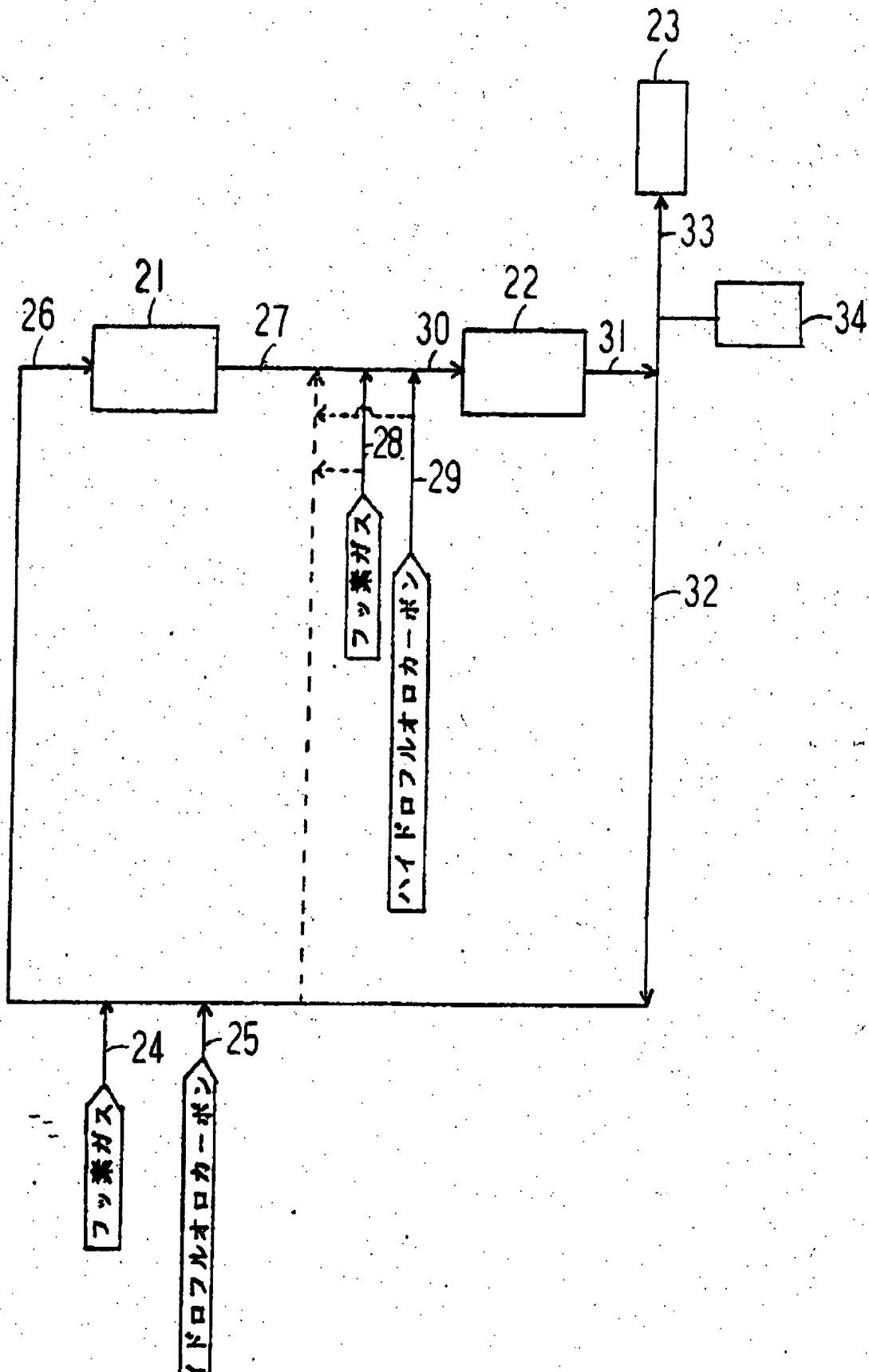
【書類名】 図面

【図 1】

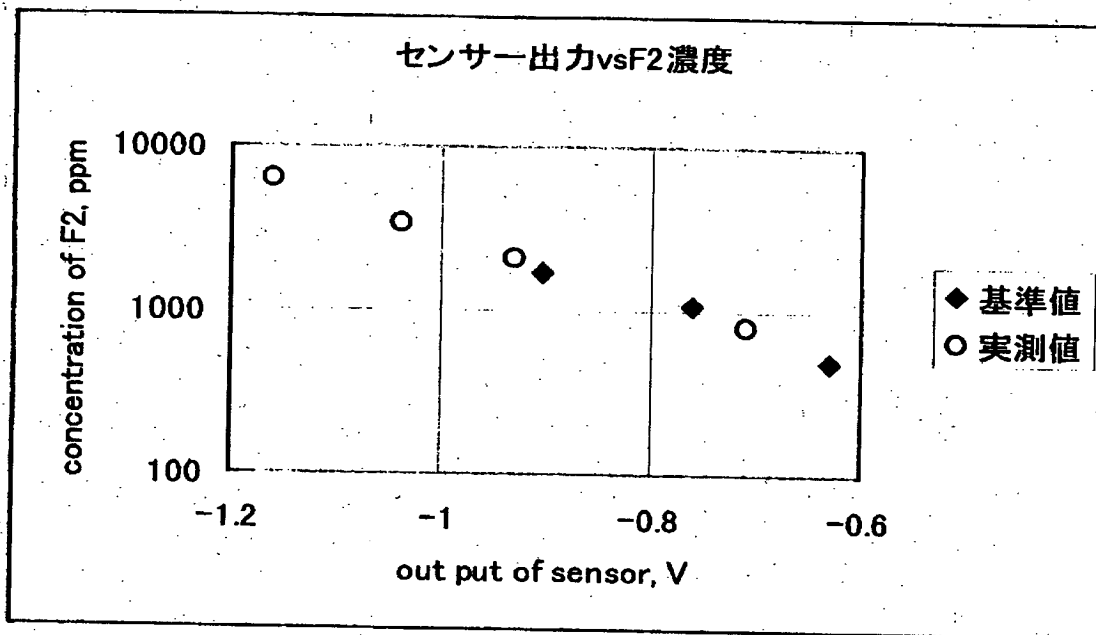




【図2】



【図3】



【書類名】                      要約書

【要約】

【課題】    ハロゲン化合物を製造するプラントにおいて、ハロゲン濃度を設定された範囲内に制御するために、ハロゲンガスの管理上必要とされる迅速、容易かつ精度のよい連続測定方法と、加えて構造がコンパクトな、また部品の交換も迅速、容易にできる連続測定装置。

【解決手段】    連続的に流れる金属ヨウ化物を含む溶液にハロゲンを含むガスを連続的に導入してヨウ素を生成させ、該溶液の特定波長域の可視光線の透過光強度を連続的に測定してハロゲン濃度を連続的に測定する。

【選択図】                      なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-098453
受付番号	50000409316
書類名	特許願
担当官	大畑 智昭 7392
作成日	平成12年 4月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 3月31日

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門1丁目13番9号

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100094237

【住所又は居所】 東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電工株式会社内

【氏名又は名称】 矢口 平

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏 名	昭和電工株式会社